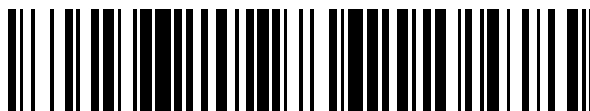


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 666**

51 Int. Cl.:

H01L 21/20 (2006.01)
C30B 23/02 (2006.01)
C30B 25/18 (2006.01)
C30B 29/40 (2006.01)
C30B 29/48 (2006.01)
C30B 33/00 (2006.01)
C30B 23/00 (2006.01)
C30B 25/00 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2007 PCT/GB2007/001011**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2007 WO07107757**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2007 E 07712941 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 1997125**

54 Título: **Método de crecimiento que usa capas compatibles de nanocolumnas y HVPE para producir materiales semiconductores compuestos de alta calidad**

30 Prioridad:

23.03.2006 GB 0605838

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2018

73 Titular/es:

**NANOGEN LIMITED (100.0%)
MARTLETS, MIDFORD LANE LYMPLEY STOKE
BATH BA2 7AY, GB**

72 Inventor/es:

WANG, WANG, NANG

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 657 666 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de crecimiento que usa capas compatibles de nanocolumnas y HVPE para producir materiales semiconductores compuestos de alta calidad

La presente invención se refiere a un método de crecimiento de un material semiconductor compuesto de un solo cristal grueso y el material así producido, por ejemplo por deposición de materiales por epitaxia en fase de vapor de hidruros (HVPE) usando capas compatibles de nanocolumnas producidas por epitaxia de haz molecular (MBE), deposición química de vapor (CVD), deposición química metalorgánica de vapor (MOCVD), que también se conoce como epitaxia metalorgánica en fase vapor (MOVPE) y HVPE.

Se reconoce que el GaN de banda ancha y los materiales relacionados se encuentran entre los semiconductores compuestos más atractivos para su uso en diversos dispositivos. Están adaptados para dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos que operan en un amplio intervalo espectral, desde el visible hasta el ultravioleta y en el área de aplicaciones de alta temperatura/alta potencia. Las principales ventajas de los semiconductores de nitruro en comparación con otros semiconductores de banda ancha son su baja propensión a degradarse a altas temperaturas y alta potencia cuando se usan para dispositivos ópticos y microelectrónicos. Sin embargo, se espera que los efectos de confinamiento cuántico de baja dimensión (es decir, en cables y puntos cuánticos) se conviertan en una de las principales tecnologías de mejora de los rendimientos de los dispositivos ópticos. La fabricación de diversas estructuras de baja dimensión en nitruros III-V se ha llevado a cabo usando métodos tales como grabado al agua fuerte, recrecimiento, sobrecrecimiento en áreas seleccionadas, crecimiento en sustratos inclinados, proceso de autoorganización, etc.

A pesar de los avances tecnológicos de los últimos años, uno de los principales obstáculos que evitan desarrollos adicionales en los dispositivos de GaN es la falta de sustratos de GaN aislados de alta calidad y de bajo costo disponibles en el mercado. Los sustratos alternativos, tales como el zafiro y el SiC se emplean comúnmente en dispositivos a base de nitruro. Como resultado de la falta de coincidencia de red cristalina y las grandes diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre la película depositada y el sustrato (heteroepitaxia), se produce una densidad muy alta (10^9 a 10^{10} cm⁻²) de dislocaciones de enroscado y una flexión/agrietamiento grave de obleas, inducido por una tensión residual no deseada, en las capas de nitruro cultivado. Estos factores pueden afectar significativamente el rendimiento y el tiempo de vida de los dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos a base de nitruros.

La técnica de sobrecrecimiento lateral epitaxial (llamada ELOG y sus modificaciones, sobrecrecimiento epitaxial lateral iniciado por facetas (FIELO) y pendeo (del latín para colgar o ser suspendido) es el enfoque más ampliamente usado para suprimir la flexión y una fracción significativa de las dislocaciones de enroscado en el material. Se ha demostrado que las franjas de óxido (o metal) que crecen lateralmente en exceso depositadas sobre películas de GaN inicialmente cultivadas consiguen una reducción de aproximadamente dos órdenes de magnitud en la densidad de dislocación, lo que la reduce al nivel de 10^7 cm⁻². Sin embargo, el material de baja densidad de defectos solo se produce en la región del ala, ubicada en el frente de coalescencia, y representa solo aproximadamente un quinto de toda el área de la superficie de la oblea. La gran inclinación del frente de coalescencia y la tensión de tracción están ambas presentes en la región de sobrecrecimiento.

El GaN aislado de baja densidad de defectos es actualmente uno de los materiales elegidos para conseguir la especificación deseada para dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos. A granel (fusión o sublimación) y la epitaxia en fase de vapor de hidruros (HVPE) son las dos técnicas principales para el crecimiento del GaN aislado y de baja densidad de defectos. Las técnicas de crecimiento a granel de GaN que operan a una presión muy alta de ~1500 MPa han tenido éxito en el cultivo de material de baja densidad de dislocación ($<10^7$ cm⁻²). Desafortunadamente, esta tecnología se ve afectada por una baja velocidad de crecimiento y está limitada a sustratos de pequeño diámetro, lo que la hace muy costosa y antieconómica para la fabricación comercial. La vida útil del láser de nitruro récord de 15.000 horas bajo la operación CW en el nivel de salida de 30mW ha sido recientemente demostrada por Nichia Chemicals Inc., usando el sustrato cultivado por HVPE. HVPE es claramente una de las técnicas más prometedoras disponibles para proporcionar GaN de baja densidad de defectos y sustratos comerciales de GaN aislados de gran diámetro.

HVPE es un proceso reversible de pared caliente basado en el equilibrio con varias ventajas: (1) alta velocidad de crecimiento (hasta 100 μm/h, más de 100 veces más rápida que la de los métodos MOCVD y MBE); (2) bajos costos de operación; (3) la aniquilación mutua de dislocaciones mixtas reduce las densidades de defectos en el GaN grueso. Sin embargo, la técnica HVPE todavía tiene los mismos problemas inherentes debido a su crecimiento en sustratos extraños. Por lo tanto, el crecimiento de GaN grueso usando HVPE en general tiene que superar dos problemas críticos; en primer lugar, reducir la flexión y el agrietamiento de las películas gruesas iniciales de GaN (30-100 μm) en sustratos extraños y, en segundo lugar, minimizar la densidad de defectos de GaN.

El agrietamiento de la película gruesa de GaN, debido al uso de sustratos extraños, depende de las condiciones de crecimiento y enfriamiento. El espesor crítico para el aspecto de grietas en GaN puede mejorarse desde un valor típico de 10-15 μm para GaN cultivado convencionalmente por el HVPE directamente en sustratos de zafiro, hasta

capas sin grietas de 40-80 μm de grosor mediante el uso de capas intermedias de AlN reactivas pulverizadas por bombardeo, o empleando capas intermedias de ZnO. Sin embargo, incluso este espesor no es suficiente para una manipulación segura durante la separación del sustrato. Para reducir aún más el agrietamiento en las películas de GaN más gruesas en el crecimiento inicial, también se han aprovechado otras técnicas de crecimiento como ELOG, crecimiento en sustratos estampados, recrecimiento con capas interfaciales de Ga fundido, uso de sustratos mejor adaptados a GaN y el uso de sustratos de zafiro adelgazados y mecánicamente debilitados.

Para reducir la densidad de defectos (principalmente dislocaciones de enroscado) y la deformación, y para mejorar la morfología de la superficie de las películas gruesas de GaN cultivadas por HVPE, se han empleado diversas técnicas, por ejemplo ELOG, crecimiento bajo presión del reactor inferior y crecimiento con capas intermedias de TiN, o picaduras de ataque de pirámide inversa profunda en Si debilitado, GaAs y otras obleas de un solo cristal III-V. Sin embargo, los procesos de crecimiento que usan estas técnicas son tediosos, lentos y caros. El GaN así producido todavía tiene las principales desventajas de flexión y deformación residual no deseada.

Diversos métodos de deposición de vapor adecuados para el crecimiento de materiales de GaN se describen en las patentes de EE.UU. 6.413.627, 5.980.632, 6.673.149, 6.616.757, 4.574.093 y 6.657.232. Otras publicaciones relacionadas con dichos métodos incluyen:

1. Handbook of Crystal Growth, vol 3, editado por DTJ Hurler, Elsevier Science 1994.
2. RF. Davis y col., 'Revisión del crecimiento pendeo-epitaxial y caracterización de películas delgadas de GaN y aleaciones de AlGaIn en sustratos 6H-SiC (0001) y Si (111)'. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 6, 14, 1(2001).
3. M. Yoshiawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita y K. Kishino, 'Sobrecrecimiento de nanoestructuras de GaN autoorganizadas en Al₂O₃ (0001) por epitaxia de haz molecular de fuente RF radical'. Jpn. J. Appl. Phys., 36, L359 (1997).
4. K. Kusakabe, A. Kikuchi y K. Kishino, 'Sobrecrecimiento de la capa GaN en nanocolumnas de GaN por epitaxia de haz molecular de RF'. J. Crystl. Growth., 237-239, 988 (2002).
5. J. Su y col., 'Crecimiento catalítico de nanohilos y nanoestructuras de nitruro del grupo III por deposición química metalorgánica de vapor'. Appl. Phys.Lett., 86, 13105 (2005).
6. G. Kipshidze y col., 'Crecimiento controlado de nanohilos de GaN por deposición química metalorgánica pulsada de vapor'. Appl. Phys.Lett., 86, 33104 (2005).
7. HM Kim y col., 'Crecimiento y caracterización de nanorods de GaN de un solo cristal por epitaxia en fase de vapor de hidruros'. Appl. Phys. Lett., 81, 2193 (2002).
8. CC. Mitchell y col., Transporte de masa en el sobrecrecimiento lateral epitaxial de nitruro de galio'. J. Cryst. Growth., 222, 144 (2001).
9. K. Hiramatsu., Técnicas de sobrecrecimiento lateral epitaxial usadas en la epitaxia de nitruro del grupo III'. J. Phys: Condens. Matter., 13, 6961 (2001).
10. RP. Strittmatter, 'Desarrollo de sistemas microelectromecánicos en GaN'. Tesis doctoral, Instituto de tecnología de California, P.92 (2003).

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método de crecimiento de semiconductores compuestos planos y gruesos de alta calidad que supere al menos parcialmente los problemas tratados anteriormente. En este contexto, un semiconductor «grueso» es uno que es sustancialmente autoportante, normalmente de un espesor mayor que aproximadamente 50 μm .

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para producir un material semiconductor compuesto monocristal que comprende:

- a) proporcionar un material de sustrato que tiene una nanocolumna semiconductor compuesta cultivada sobre él para proporcionar una superficie de crecimiento de iniciación epitaxial;
- b) cultivar un material semiconductor compuesto en la nanocolumna usando sobrecrecimiento lateral epitaxial y
- (c) separar el material semiconductor compuesto cultivado del sustrato,

en el que la nanocolumna se cultiva con un solo material dopado o no dopado, o con la combinación de etapas de no dopado y dopado o etapas de n dopado y p dopado, y en el que la nanocolumna incluye una región de tipo p próxima a la superficie de crecimiento.

Preferentemente, el material semiconductor compuesto se selecciona del grupo que consiste en compuestos III-V y II-VI.

Preferentemente, el material de sustrato se selecciona del grupo que consiste en zafiro, silicio, carburo de silicio, diamante, metales, óxidos de metal, semiconductores compuestos, vidrio, cuarzo y materiales compuestos. Se pueden usar sustratos de diferente orientación cristalina, por ejemplo: zafiro de plano c, zafiro de plano y, 4H y 6H SiC de plano m. Mediante el uso de nanocolumnas fabricadas en sustratos de diferentes orientaciones de cristal, pueden crecer en exceso capas semiconductoras compuestas no polares y polares de alta calidad, baja deformación y baja densidad de defectos. Para el crecimiento de materiales polares normales, tales como GaN de plano c, la

orientación del cristal del sustrato puede ser zafiro de plano c. Para el crecimiento de materiales no polares tales como GaN de plano a o plano m, la orientación del cristal del sustrato puede ser zafiro de plano y o 4H- o 6H-SiC de plano m, respectivamente.

5 Si se usa zafiro de plano y como sustrato, se puede cultivar GaN no polar en un plano a usando capas compatibles de nanocolumnas. El GaN de plano a así cultivado tendrá una deformación muy baja y una baja densidad de defectos. El GaN en el plano m se puede cultivar en (100) LiAlO₂, 4H o 6H-SiC de plano m, usando capas compatibles de nanocolumnas.

10 El material de sustrato también se puede seleccionar del grupo que consiste en sustratos conductores, sustratos aislantes y sustratos semiconductores. El sustrato puede comprender un material semiconductor compuesto previamente producido mediante un método de acuerdo con el primer aspecto. La calidad de los semiconductores compuestos producidos por la invención es tal que pueden usarse como sustratos simientes para crecimientos futuros. Para su uso como sustrato, el material semiconductor puede cortarse al espesor requerido si es necesario, y
15 generalmente se lapará y pulirá antes de su uso.

La etapa (a) puede incluir la etapa de cultivar la nanocolumna semiconductor compuesta en el sustrato. En otras palabras, la formación del sustrato y la nanocolumna se prepara específicamente para cultivar el semiconductor compuesto. Como alternativa, la formación del sustrato y la nanocolumna puede prepararse previamente. Por
20 ejemplo, la formación puede volver a usarse después de la retirada de un semiconductor previamente cultivado. Cuando se cultiva la nanocolumna, se puede crear al menos una nanoisla en el material del sustrato antes de cultivar la nanocolumna. Esta etapa facilita el crecimiento de las nanocolumnas. La nanoisla puede crearse tratando el sustrato con al menos uno de nitruración, pulverización por bombardeo, deposición y recocido de metales, CVD y MOCVD.

25 La nanocolumna se puede cultivar usando un método de HVPE, o como alternativa, un método de CVD, un método de MOCVD o un método de MBE.

30 La nanocolumna incluye una región de tipo p próxima a la superficie de crecimiento. La inclusión de dicha región puede ayudar con la retirada del semiconductor crecido en exceso, por ejemplo cuando se usa un proceso de grabado selectivo electroquímico anódico.

Preferentemente, la nanocolumna comprende un material seleccionado del grupo que consiste en GaN, AlN, InN, ZnO, SiC, Si y aleaciones de los mismos.

35 El material semiconductor compuesto puede comprender opcionalmente un material diferente de la nanocolumna.

El sobrecrecimiento lateral epitaxial del material semiconductor compuesto puede llevarse a cabo mediante un método HVPE.

40 El sobrecrecimiento lateral epitaxial del material semiconductor compuesto puede ser no dopado o doparse tipo n o p.

El sobrecrecimiento lateral epitaxial del material semiconductor compuesto puede estar modulado en el tiempo.

45 Ventajosamente, la etapa (b) se realiza mientras se hace girar y/o se baja el sustrato. El material semiconductor compuesto cultivado se puede separar del sustrato enfriando rápidamente el material. Como alternativa, puede separarse mecánicamente, o separarse del sustrato por grabado al agua fuerte en húmedo o grabado electroquímico, o por ablación láser. En el caso de la ablación láser, el láser puede dirigirse hacia la interfaz sustrato-material semiconductor desde el lado de la columna, o como alternativa, hacia arriba a través del sustrato.
50

El semiconductor compuesto cultivado se puede cortar para producir una capa semiconductor de espesor preseleccionado.

55 Un método a modo de ejemplo de acuerdo con la invención utiliza HVPE para cultivar semiconductores compuestos planos y gruesos de alta calidad en sustratos extraños usando capas compatibles de nanocolumnas. Las nanocolumnas de materiales semiconductores se pueden cultivar en sustratos extraños por métodos MBE, CVD, MOCVD (MOVPE) o HVPE. Dichas nanocolumnas pueden tener normalmente un diámetro de aproximadamente 10 a 120 nm. El confinamiento mecánico en nanocolumnas cultivadas en sustratos extraños proporciona un mecanismo
60 para que la tensión y las dislocaciones se localicen en la interfaz entre las nanocolumnas y el sustrato. Por tanto, el crecimiento conducirá a que la parte superior de las nanocolumnas esté casi libre de tensión y dislocaciones. Se puede conseguir un crecimiento adicional de películas gruesas de semiconductores compuestos continuos o una oblea por sobrecrecimiento lateral epitaxial usando HVPE. La película gruesa semiconductor compuesta y la flexión de la oblea debido a la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre los materiales semiconductores compuestos y el sustrato pueden minimizarse mediante una dimensión equilibrada de la nanocolumna y el espacio de aire, que funciona para relajar la deformación biaxial. Por lo tanto, se pueden cultivar películas semiconductoras
65

compuestas gruesas y planas usando esta técnica. La tensión localizada entre la nanocolumna y el sustrato también permite que el semiconductor grueso, por ejemplo GaN, se separe fácilmente del sustrato durante el enfriamiento rápido. También se puede usar un proceso de grabado selectivo electroquímico anódico para p-GaN para separar la película de GaN del sustrato cuando se cultiva un p-GaN delgado en la punta de la nanocolumna antes del sobrecrecimiento lateral epitaxial. El GaN grueso puede entonces someterse a procesos de corte, molienda, lapado y pulido para producir obleas semiconductoras compuestas polares y no polares.

Los procesos de crecimiento proporcionados por la invención se pueden aplicar a la familia de compuestos de nitruro III-V, generalmente de fórmula $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$, en la que $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ y $0 \leq x+y \leq 1$ u otros nitruros semiconductores adecuados. Los compuestos del grupo II-VI también pueden ser adecuados para la producción a través de la metodología de la presente invención. El semiconductor puede comprender, por ejemplo, materiales tales como GaN, AlN, InN, ZnO, SiC. A lo largo de la siguiente descripción, la invención se describe usando GaN como un ejemplo de una capa epitaxial de nitruro III-V como material semiconductor por comodidad, aunque se puede usar cualquier material semiconductor adecuado.

La epitaxia en fase vapor de hidruros (HVPE), también llamada deposición química de vapor de transporte de cloruro de GaN es un proceso relativamente bien establecido basado en el transporte gaseoso de los elementos del grupo III y del grupo V a la zona de deposición de un reactor de crecimiento. En esta técnica, se usa Cl para transportar especies del grupo III en lugar de fuentes organometálicas en la técnica MOCVD. Esto tiene la clara ventaja de que se pueden conseguir altas velocidades de crecimiento (hasta 120 $\mu\text{m/h}$) mediante esta técnica frente a los métodos MOCVD o MBE ($\leq 2 \mu\text{m/h}$). A diferencia de MOCVD, que es una técnica basada en un reactor de pared fría no equilibrada, HVPE es un proceso reversible basado en el equilibrio en el que se emplea un reactor de pared caliente. El procedimiento de crecimiento típico es el siguiente. El zafiro, el carburo de silicio, los óxidos de zinc u otros sustratos compatibles se insertan en la zona de deposición de la cámara de crecimiento y se calientan. Cuando se alcanza la temperatura de crecimiento final, se inicia el flujo de NH_3 . Después de un período para permitir que la concentración de NH_3 alcance el valor de equilibrio, se inicia el flujo de HCl para proporcionar el transporte del cloruro de galio (GaCl), que se sintetiza haciendo reaccionar gas HCl con Ga metal líquido en la zona Ga a 800-900 °C mediante la reacción: $2\text{HCl(g)} + 2\text{Ga(l)} \rightarrow 2\text{GaCl(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$. Un método alternativo de síntesis es haciendo reaccionar gas cloro con Ga metal a alrededor de 125 °C. A continuación, el GaCl gaseoso se transporta desde la zona Ga a la zona de deposición para reaccionar con NH_3 a 900-1200 °C para formar GaN mediante la reacción $\text{GaCl(g)} + \text{NH}_3\text{(g)} \rightarrow \text{GaN(s)} + \text{HCl(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$. El espesor de la capa de GaN depositada usando esta técnica es normalmente de hasta 800 μm . Otra importante ventaja del método de crecimiento HVPE es la aniquilación mutua de dislocaciones mixtas que reducen las densidades de defectos en el GaN grueso. Estas características hacen que HVPE sea una tecnología ideal para la fabricación de GaN aislados y otros sustratos de nitruro III-V relacionados a bajo costo.

La temperatura de crecimiento en el método HVPE es bastante alta (~1000 °C) y, por lo tanto, uno de los principales problemas del crecimiento de la película gruesa de GaN es la posibilidad de grietas y defectos de la red cristalina debido al uso de un sustrato extraño, por ejemplo zafiro. Se deduce que también puede haber falta de coincidencia en las constantes de la red cristalina y el coeficiente de expansión térmica entre la capa de GaN y el sustrato).

La presente invención proporciona un método novedoso para el cultivo de semiconductores gruesos y planos, de baja densidad de defectos y sin deformación, en cualquier sustrato extraño usando una capa compatible de nanocolumnas con un proceso de crecimiento HVPE. El uso de nanocolumnas de GaN, por ejemplo, como la capa compatible para cultivar GaN grueso tiene varias ventajas. El confinamiento mecánico se produce entre la interfaz de las nanocolumnas y el sustrato debido al pequeño diámetro y la alta relación de aspecto de la columna (altura frente a diámetro). La tensión y las dislocaciones se localizan principalmente en la interfaz entre las nanocolumnas de GaN y el sustrato. Por tanto, el crecimiento conduce a que la parte superior de las nanocolumnas de GaN esté casi libre de tensión y dislocaciones. Además, los defectos causados por la estructura de mosaico en las películas convencionales de GaN, que surgen de una dispersión de las desorientaciones iniciales de la isla, pueden minimizarse, ya que las nanocolumnas mal orientadas crecen con el tiempo, mejorando la alineación general. La topografía de las nanocolumnas con un espacio de aire estrecho permite la coalescencia con una capa muy delgada y crecida en exceso. Normalmente, solo se requiere un espesor de ~0,2 μm para las capas continuas de GaN crecidas en exceso. Por lo tanto, con todas las ventajas anteriormente descritas, se puede cultivar GaN grueso de alta calidad en esta capa compatible de las nanocolumnas, y tiene muy poca inclinación en el frente en la parte superior de las nanocolumnas o en la parte superior del espacio de aire en comparación con otros procesos ELOG o de pendeo.

La flexión de la oblea de GaN debido a la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre el GaN y el sustrato también se minimiza mediante una dimensión equilibrada de la nanocolumna y el espacio de aire, que funciona para relajar la deformación biaxial. Por lo tanto, se pueden cultivar películas de GaN gruesas y planas usando esta técnica, incluidas las denominadas «bolas» de GaN, que pueden ser lo suficientemente gruesas para ser cortadas en múltiples obleas. La tensión localizada entre la nanocolumna y el sustrato también permite que el GaN grueso se separe fácilmente del sustrato durante el enfriamiento rápido, particularmente si se cultiva una capa delgada tensionada por tracción entre la nanocolumna y el sustrato. También se puede usar un proceso de grabado selectivo electroquímico anódico para p-GaN para separar la película de GaN del sustrato. El GaN grueso, es decir, una bola,

puede someterse luego a procesos de corte, molienda, lapado y pulido, según proceda, para producir obleas de GaN de espesor convencional ($\sim 250 \mu\text{m}$) en un proceso diseñado para producir cantidades comerciales. Una oblea producida de esta manera se puede usar como sustrato para un proceso adicional de acuerdo con la presente invención.

Las nanocolumnas de GaN pueden cultivarse por MBE usando una fuente de nitrógeno de plasma de RF. Si se usa sustrato de zafiro, se realiza preferentemente primero un proceso de nitruración. Las capas de nucleación de AlN necesitan depositarse a una temperatura más alta ($\sim 850^\circ\text{C}$) que la del proceso de crecimiento de GaN normal. El objetivo de esta temperatura de nucleación mayor es conseguir una relación deseada del área superficial superior frente a la base, que a su vez inicia el crecimiento de la nanocolumna. Durante el crecimiento, la velocidad de flujo de nitrógeno y la potencia de entrada de RF se pueden optimizar para producir estructuras de isla de alta densidad. Las características de la isla objetivo tienen normalmente una altura de 5-10 nm y una densidad de $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Las nanocolumnas se cultivarán normalmente bajo una atmósfera rica en N, ya que el crecimiento por MBE de RF en condiciones ricas en Ga no da como resultado el crecimiento de nanocolumnas. Los parámetros de crecimiento de MBE pueden optimizarse con el fin de alcanzar la dimensión deseada, la relación de aspecto y la densidad de las nanocolumnas. La difracción de electrones de alta energía por reflexión in situ (RHEED) se puede usar para controlar la nucleación de islas 3D y el crecimiento de nanocolumnas de GaN. Para potenciar aún más el crecimiento de nanocolumnas con paredes laterales lisas, se emplea preferentemente dopado de silicio de tipo n, ya que el dopado de Si puede potenciar significativamente la velocidad de crecimiento a lo largo de la dirección (0001). La morfología de la faceta superior de las nanocolumnas también se puede manipular por dopado, usando diferentes aleaciones de nitruro y la temperatura de crecimiento.

Las nanocolumnas también se pueden cultivar usando métodos de CVD, MOCVD y HVPE. En un método de crecimiento MOCVD, se usa un mecanismo catalítico de crecimiento vapor-líquido-sólido usando In o Ni como catalizador para iniciar el crecimiento combinado con inyección pulsada de metalorgánicos y NH_3 para obtener un crecimiento controlado de nanocolumnas de GaN. Para refinar aún más el control de la morfología de la faceta superior, la dimensión, la relación de aspecto y la densidad de las nanocolumnas, los parámetros del proceso en MOCVD tales como diversos dopados, presión del reactor, temperatura del reactor, relación III/V y patrones de pulsos de inyección son variados.

El crecimiento de nanocolumnas de GaN en HVPE se lleva a cabo idealmente a muy baja temperatura de crecimiento ($< 500^\circ\text{C}$) para minimizar la difusión de la superficie y el crecimiento lateral.

Tanto los moldes de las nanocolumnas de GaN como los moldes de las nanocolumnas de GaN con GaN inicial continuo y delgado cultivado por ELOG usando MBE o MOCVD pueden cargarse para el crecimiento de GaN grueso por ELOG usando HVPE. La evolución observada de la morfología de GaN por ELOG es sensible a los parámetros de crecimiento, en particular la temperatura y la presión. Esto infiere que la morfología por ELOG puede verse seriamente afectada por la distribución de la temperatura a través de la oblea, con las diferencias resultantes en la altura y la morfología de GaN por ELOG. Por tanto, la uniformidad de la temperatura es un requisito importante para el crecimiento en HVPE. En el sistema de HVPE, la uniformidad de la temperatura puede controlarse usando calentadores de sustrato de múltiples zonas combinados con sistemas de calefacción de horno de pared caliente de temperatura más baja. El soporte del sustrato también puede estar equipado con un mecanismo de descenso para mantener la misma distancia entre la salida del gas y la superficie del sustrato. Los parámetros de proceso tales como temperatura del reactor, presión, flujo total de gas y la relación V/III pueden variar sistemáticamente para el crecimiento de películas planas gruesas.

La separación del GaN cultivado se puede conseguir por los siguientes métodos. En materiales frágiles tales como el zafiro y los nitruros III-V, el agrietamiento puede producirse fácilmente cuando la tensión de tracción excede un valor crítico. El agrietamiento de la capa epitaxial bajo tensión de compresión requiere una tensión mucho mayor y tiende a no producirse en circunstancias normales. Las nanocolumnas de GaN con su flexibilidad incorporada, debido a su relación de aspecto y nanodimensiones, desarrollarán una tensión interna mínima. Con el fin de separar el GaN grueso del sustrato con facilidad y reproducibilidad, se puede usar una capa de nucleación AlN, bajo tensión de tracción, con una dimensión crítica. El enfriamiento rápido o la torsión mecánica harán que la tensión local exceda el valor crítico para separar la película gruesa. Otro método para separar el GaN del sustrato es usar grabado electroquímico anódico. En este caso, se puede cultivar una delgada capa de p-GaN en la parte superior de la nanocolumna antes del sobrecrecimiento lateral epitaxial para el GaN grueso. El uso de un electrolito adecuado y una tensión de polarización da como resultado que p-GaN se ataque selectivamente, para dejar el n-GaN intacto.

La reflectancia espectroscópica (RE) permite la medición de la superposición de interferencia lateral e interferencia vertical que puede proporcionar información tanto de la deformación como del espesor en las capas. Las mediciones de reflectancia a la misma longitud de onda que la pirometría permiten la determinación de la emisividad real de la oblea, que a su vez permite la medición de la temperatura verdadera de la oblea. RE también puede ayudar a medir y definir la etapa de la formación de las islas de nucleación 3D y la coalescencia en la nanocolumna y el proceso de crecimiento de ELOG. Esto es esencial para el control de nanocolumnas y el crecimiento de películas gruesas.

Se describirán realizaciones específicas de la invención con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Fig. 1 muestra esquemáticamente una vista en sección de un reactor de HVPE vertical;
 la Fig. 2 es una ilustración esquemática de nanocolumnas con facetas inclinadas;
 la Fig. 3 es una ilustración esquemática de nanocolumnas con facetas superiores planas;
 la Fig. 4 es una ilustración esquemática del sobrecrecimiento lateral epitaxial de materiales semiconductores
 compuestos en la parte superior de las nanocolumnas y
 la Fig. 5 es una ilustración esquemática del sobrecrecimiento lateral epitaxial de materiales semiconductores
 compuestos en la parte superior de las nanocolumnas con una capa de punta p-dopada.

La Figura 1 muestra un reactor de HVPE adecuado para su uso con la presente invención. Se coloca un sustrato 1 en una plataforma calentadora 2, cerca de la base de un horno 3. La plataforma se puede mover y/o girar verticalmente por el medio 4. La mitad superior del horno 3 contiene entradas 5 para que los diversos gases de proceso sean introducidos en el sustrato. Estas entradas permiten que los gases de proceso pasen al sustrato mediante la mezcla de fritas 6. Un crisol 7 de Ga se localiza dentro de una de estas entradas. También hay entradas para purgar el gas 8. Próximas al sustrato hay salidas 9 de gas. Diversos ejemplos prácticos se describen a continuación. Los ejemplos 1 a 7 no están de acuerdo con la invención. Los ejemplos 8 y 9 están de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1

Un sustrato de zafiro orientado en el plano c de aproximadamente 5,08 cm de diámetro se carga en el soporte del sustrato del reactor vertical HVPE descrito anteriormente y se muestra en Fig. 1. Antes de la carga, el sustrato de zafiro se desengrasa en KOH durante unos segundos, se enjuaga en agua desionizada, se ataca en una solución $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4 = 3:1$ a 80 °C durante unos minutos y luego se enjuaga en agua desionizada. El calentador de gas se calienta a una temperatura de aproximadamente 500 °C. El N_2 se introduce a través de todos los inyectores de gas durante aproximadamente 30 minutos para purgar el reactor. La presión de la cámara de crecimiento se mantiene a 300 kpa. Los sustratos se calientan a una temperatura de aproximadamente 350 °C. Se introduce flujo de NH_3 a aproximadamente 1000 ccm en la cámara. El precursor de gas GaCl se produce pasando HCl al 10 % en N_2 a través de un burbujeador de Ga calentado a 800 °C. La velocidad de conversión es casi del 100 % para el GaCl. A continuación, los sustratos se calientan a una temperatura de aproximadamente 850 °C. La entrega de gas a la cámara de crecimiento se establece de la siguiente manera para el proceso de nitruración inicial: flujo de NH_3 a aproximadamente 1040 ccm, sin flujo de GaCl y N_2 y H_2 para preparar el resto del gas. Un flujo de N_2 de aproximadamente 2400 ccm y un flujo de H_2 de aproximadamente 60 ccm se divide entre las entradas de gas. Se mantiene un flujo continuo de gas total de aproximadamente 3500 ccm a través de los procesos de nitruración de 10 minutos completos. A continuación, la temperatura del sustrato se reduce a 480 °C. La entrega de gas a la cámara de crecimiento se establece de la siguiente manera para el proceso de crecimiento de la nanocolumna: flujo de NH_3 a aproximadamente 1000 ccm, flujo de GaCl a 60 ccm, y N_2 y H_2 para preparar el resto del gas. Un flujo de N_2 de aproximadamente 2380 ccm y un flujo de H_2 de aproximadamente 60 ccm se divide entre las entradas de gas. Se mantiene un flujo continuo de gas total de aproximadamente 3500 ccm a través de los procesos de crecimiento completos. El proceso de crecimiento HVPE de nanocolumnas de GaN se lleva a cabo durante aproximadamente 3 horas. Las nanocolumnas de GaN con un diámetro de alrededor de 60-120 nm y una altura de alrededor de 380 nm se cultivan por este método. La Fig. 2 ilustra las capas de nitruración 11, y las nanocolumnas cultivadas 12 por HVPE con un diámetro de alrededor de 80-120 nm y una altura de alrededor de 350-380 nm. Se observan facetas inclinadas 13 en la punta de las nanocolumnas.

Para el sobrecrecimiento lateral epitaxial, la presión de la cámara de crecimiento se eleva a 70 kpa. La entrega de gas de NH_3 se eleva a 2000 ccm, entonces la temperatura del sustrato aumenta a aproximadamente 1050 °C en 20 minutos. La etapa de crecimiento de GaN continúa hasta que se produce una capa epitaxial de GaN de espesor suficiente. Durante el crecimiento, el sustrato desciende a través del mecanismo de descenso de la rotación del soporte del sustrato para mantener la distancia constante entre las fritas del gas y el sustrato. Para el crecimiento con la relación V/III establecida entre 10 y 40 en el reactor HVPE vertical de la Figura 1, se puede conseguir una velocidad de crecimiento de entre aproximadamente 20 $\mu\text{m}/\text{hora}$ y aproximadamente 160 $\mu\text{m}/\text{hora}$. La uniformidad del crecimiento sin la rotación asistida es mejor que el 2 % de borde a borde en una oblea de 5,08 cm. La Fig. 4 ilustra el GaN grueso 15 cultivado por ELOG en nanocolumnas 12.

En la terminación del crecimiento de nitruro, el gas GaCl se apaga, el flujo de NH_3 se mantiene en el mismo nivel y el flujo de N_2 se incrementa para compensar el flujo continuo de gas total. El enfriamiento del sustrato se controla en las etapas de un proceso de más de 50 °C/min entre 1050 °C y 500 °C. El flujo de NH_3 se apaga luego por debajo de la temperatura de 500 °C. El enfriamiento continúa con una velocidad inferior a 100 °C/min entre 500 °C y la temperatura ambiente. Durante este tiempo, el calentador de gas mantiene la temperatura a aproximadamente 350 °C y el sustrato desciende desde la cámara para mantener la velocidad de enfriamiento a menos de 100 °C/min.

Una vez que el sustrato se enfría y se retira del reactor, se puede ver el sustrato de zafiro total o parcialmente separado de la capa epitaxial de GaN grueso. Un giro mecánico adicional es suficiente para separar la capa de GaN parcialmente separada.

Ejemplo 2

En este ejemplo, el proceso de crecimiento de HVPE de nanocolumnas descrito en el Ejemplo 1 anterior se reemplaza por el siguiente proceso de crecimiento de MOCVD pulsado. Se deposita una capa delgada, alrededor de 5 nm de Ni por evaporación del haz de electrones en el sustrato de zafiro orientado en el plano c (0001). El zafiro revestido de Ni se carga entonces en un reactor de MOCVD. El sustrato se calienta a aproximadamente 800-850 °C bajo el flujo de N₂ para formar islas de Ni dispersadas en la superficie. Se usa H₂ como gas portador y la presión del reactor se mantiene a 10 kpa. El flujo de NH₃ es de 1000 ccm y el flujo de trimetilgalio (TMG) es de 36 ccm. La temperatura del sustrato se reduce luego a alrededor de 700-800 °C. El crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS) comienza con la inyección pulsada de TMG de 2-6 segundos, seguido de un retraso de 2-6 segundos y luego de otros 2-6 segundos de NH₃. Durante la inyección de TMG, NH₃ se apaga. Durante la inyección de NH₃, TMG se apaga. Esto hace que se formen partículas reducidas de premezcla usando este proceso. La temperatura más baja, en comparación con el Ejemplo 1, reduce significativamente la difusión lateral. El molde de la nanocolumna se sumerge luego en una solución de HCl para eliminar los metales de Ni dispersados en el molde. Las nanocolumnas de GaN cultivadas durante una hora de esta manera tienen normalmente diámetros de 90-100 nm y alturas de alrededor de 680 nm. La Fig. 3 ilustra las nanocolumnas con facetas planas 13 en la parte superior cultivadas por MOCVD en condiciones no dopadas.

Ejemplo 3

En este caso, el proceso de crecimiento de HVPE de nanocolumnas descrito en el Ejemplo 1 anterior se reemplaza por el siguiente proceso de crecimiento de MOCVD pulsado. Se lleva a cabo una etapa de nitruración de la superficie durante aproximadamente 5 minutos con la presión del reactor a aproximadamente 10 kpa. La temperatura del sustrato de aproximadamente 800 °C y el flujo de NH₃ a aproximadamente 1200 ccm. La temperatura del sustrato se eleva luego a aproximadamente 850-900 °C. El flujo de NH₃ se ajusta a aproximadamente 1000 ccm y TMAI se ajustó a aproximadamente 15 ccm. El crecimiento de las islas de AlN de alta densidad se lleva a cabo usando la inyección pulsada de TMAI de 2-6 segundos, seguido de un retraso de 2-6 segundos y luego de 2-6 segundos de NH₃. El crecimiento de AlN normalmente lleva alrededor de 10-30 minutos. Se puede conseguir una densidad de islas AIM de alrededor de 10¹⁰ cm⁻² por este método. La temperatura del sustrato se reduce luego a alrededor de 700-750 °C. El flujo de NH₃ se establece a aproximadamente 1000 ccm y el flujo de trimetilgalio (TMG) a aproximadamente 36 ccm. El crecimiento de nanocolumnas de GaN se lleva a cabo bajo H₂ con la inyección pulsada de TMG de 2-6 segundos, seguido de un retraso de 2-6 segundos y luego de 2-6 segundos de NH₃. Las nanocolumnas 12 de GaN cultivadas durante aproximadamente dos horas de esta manera, normalmente tienen diámetros de alrededor de 60-120 nm, y alturas de alrededor de 800-1000 nm.

Ejemplo 4

En este caso, el proceso de crecimiento de HVPE de nanocolumnas descrito en el Ejemplo 1 anterior se reemplaza por el siguiente proceso de crecimiento de MBE. Las especies de nitrógeno activo son suministradas por una fuente de plasma de radiofrecuencia (RF) que usa N₂ de alta pureza como gas de alimentación. Al y Ga se suministran a partir de células de efusión usando metales de alta pureza. El flujo de N₂ se establece en aproximadamente 2 ccm y la potencia de RF se establece en aproximadamente 450 W. A continuación, se lleva a cabo una etapa de nitruración de la superficie durante aproximadamente 5 minutos a alrededor de 700 °C. La temperatura del sustrato se eleva luego a aproximadamente 850-900 °C. El crecimiento de las islas AlN de alta densidad se lleva a cabo durante aproximadamente 5-10 minutos. A continuación, las nanocolumnas de GaN se cultivan a la misma temperatura durante alrededor de dos horas más. Normalmente, se descubrió que las nanocolumnas de GaN producidas de esta manera tienen diámetros de -90 nm y alturas de -800 nm.

Ejemplo 5

En este caso, el proceso de sobrecrecimiento lateral epitaxial de HVPE descrito en el Ejemplo 1 se reemplaza por un método de crecimiento de HVPE modulado en el tiempo. En este método, la secuencia de flujo de los gases reactivos está encendida (NH₃ y GaCl encendidos) y apagada (GaCl y NH₃ apagados, HCl encendido) a su vez para el modo de crecimiento y el modo de grabado, respectivamente. El tiempo para el periodo de encendido y apagado se establece en alrededor de 3 minutos y 1 minuto respectivamente. El flujo de HCl durante el grabado se establece en 80 ccm. La etapa de crecimiento de GaN continúa hasta que se produce una capa epitaxial de GaN de espesor suficiente. Para el crecimiento con la relación V/III establecida entre 10 y 40 en el reactor vertical de la Figura 1, se puede conseguir una velocidad de crecimiento de alrededor de 30-120 μm/hora. Este método puede producir una densidad de defectos reducida en comparación con la del crecimiento de HVPE normal.

Ejemplo 6

En este caso, el proceso de sobrecrecimiento lateral epitaxial de HVPE descrito en el Ejemplo 5 se reemplaza por un crecimiento de HVPE modulado en el tiempo modificado. El crecimiento se divide en grabado, recocido, crecimiento lateral potenciado y etapas normales de crecimiento. En este ejemplo, el flujo de los gases reactivos para la etapa de grabado es GaCl y NH₃ apagados, HCl encendido con flujo de gas de 80 ccm. Para la etapa de recocido, el flujo es

GaCl y HCl apagados y NH₃ encendido. Para la etapa de crecimiento lateral potenciada, el flujo es GaCl y NH₃ encendidos, HCl encendido con un flujo de gas de 5 ccm y el flujo total de H₂ aumenta de 60 a 200 ccm. Finalmente, para la etapa de crecimiento normal, el flujo es GaCl y NH₃ encendidos, HCl encendido con un flujo de gas de 5 ccm y el flujo total de H₂ de 60 ccm. El tiempo para el grabado, el recocido, el crecimiento lateral potenciado y los periodos normales de crecimiento se establecen en 1, 1, 3 y 2 minutos respectivamente.

Ejemplo 7

En este caso, el proceso de crecimiento de HVPE de nanocolumnas descrito en el Ejemplo 1 se modifica dopando el GaN con silano (2 % en H₂) con un flujo de gas de 2 a 20 ccm para nanocolumnas n-GaN.

Ejemplo 8

En este caso, el proceso de crecimiento de HVPE de nanocolumnas descrito en el Ejemplo 1 se modifica añadiendo una capa de GaN extra de tipo p en la etapa final de crecimiento de las nanocolumnas. El p-GaN se dopa con Mg usando Cp₂Mg o vapor de magnesio inyectado a través de la entrada de gas 8 con un flujo de alrededor de 7 a 50 ccm (presión de burbujeo de Cp₂Mg 10 kpa, temperatura de burbujeo 25 °C y gas portador H₂). La Fig. 5 ilustra el GaN grueso cultivado por ELOG en nanocolumnas con la capa superior 14 de p-GaN.

Ejemplo 9

En este ejemplo, el espesor de GaN cultivado en el Ejemplo 1, que está dopado tipo n con una capa superior de p-GaN modificada de las nanocolumnas tal como se produce en el Ejemplo 8, se separa del sustrato usando un método electroquímico. El n-GaN grueso actúa como ánodo, una malla de Pt se usa como cátodo y KOH o H₃PO₄ se usa como electrolito. Se aplica una tensión de polarización (para el electrodo de referencia de Pt) de aproximadamente 3,5 a 4 V para grabar selectivamente el p-GaN. El n-GaN grueso normalmente se separa del sustrato después de 30 minutos de grabado.

Será evidente para los expertos en la técnica que un amplio intervalo de métodos y parámetros de proceso puede ser acomodado dentro del alcance de la invención, no solo los que se describen de forma explícita anteriormente.

Por ejemplo, el crecimiento de nanocolumnas puede ser iniciado en diversas formas, que serán evidentes para los expertos en la técnica. Las nanocolumnas pueden cultivarse para tener diversas formas de puntas, escogidas según proceda para la aplicación en cuestión. El material de la nanocolumna no tiene que ser constante, por ejemplo, el contenido de la aleación puede variarse a lo largo de su altura de modo que sus propiedades sean las más adecuadas para la aplicación específica. Por ejemplo, el contenido de la aleación puede seleccionarse para optimizar la absorción durante un proceso de separación de ablación láser. Como alternativa, un cambio en el contenido de la aleación puede optimizar la constante de la red cristalina para el semiconductor crecido en exceso. Además, el material de la nanocolumna no tiene que ser idéntico al del semiconductor compuesto crecido en exceso.

En los ejemplos específicos descritos, las nanocolumnas se cultivan en el sustrato antes del sobrecrecimiento del material semiconductor compuesto. Sin embargo, el uso de una capa de nanocolumna puede permitir la retirada relativamente fácil del semiconductor, sin causar un daño indebido a las nanocolumnas subyacentes. En este caso, la formación del sustrato y nanocolumna se puede volver a usar en un proceso posterior de acuerdo con la invención. En otras palabras, un sustrato con sus nanocolumnas se puede usar más de una vez o incluso de forma repetida como una base para el sobrecrecimiento de los materiales semiconductores compuestos. Esto tendría un significativo ahorro de costes para el segundo y cada posterior crecimiento excesivo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un material semiconductor compuesto de un solo cristal, que comprende:
 - 5 a) proporcionar un material de sustrato que tiene una nanocolumna semiconductor compuesta cultivada en él para proporcionar una superficie de crecimiento de iniciación epitaxial;
 - b) cultivar un material semiconductor compuesto en la nanocolumna usando sobrecrecimiento lateral epitaxial y
 - (c) separar del sustrato el material semiconductor compuesto cultivado,
- 10 en el que la nanocolumna se cultiva con un solo material dopado o no dopado, o con la combinación de etapas de no dopado y dopado o etapas de n dopado y p dopado, y
- en el que la nanocolumna incluye una región de tipo p próxima a la superficie de crecimiento.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material semiconductor compuesto se selecciona del
- 15 grupo que consiste en compuestos III-V y II-VI.
3. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el material de sustrato se selecciona del grupo que consiste en zafiro, silicio, carburo de silicio, diamante, metales, óxidos de metal, semiconductores compuestos, vidrio, cuarzo y materiales compuestos.
- 20 4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (a) puede incluir la etapa de cultivar en el sustrato la nanocolumna semiconductor compuesta.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende la etapa de crear al menos una nanoisla en el
- 25 material de sustrato antes de cultivar la nanocolumna.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la nanoisla se crea tratando el sustrato con al menos uno de nitruración, pulverización por bombardeo, deposición y recocido de metales, CVD y MOCVD.
- 30 7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la nanocolumna comprende un material seleccionado del grupo que consiste en GaN, AlN, InN, ZnO, SiC, Si y aleaciones de los mismos.
8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material semiconductor
- 35 compuesto cultivado es no polar.
9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material semiconductor compuesto cultivado comprende un GaN de plano a o de plano m.
- 40 10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que el sustrato comprende zafiro de plano y o 4H- o 6H- SiC de plano m.

Fig. 1

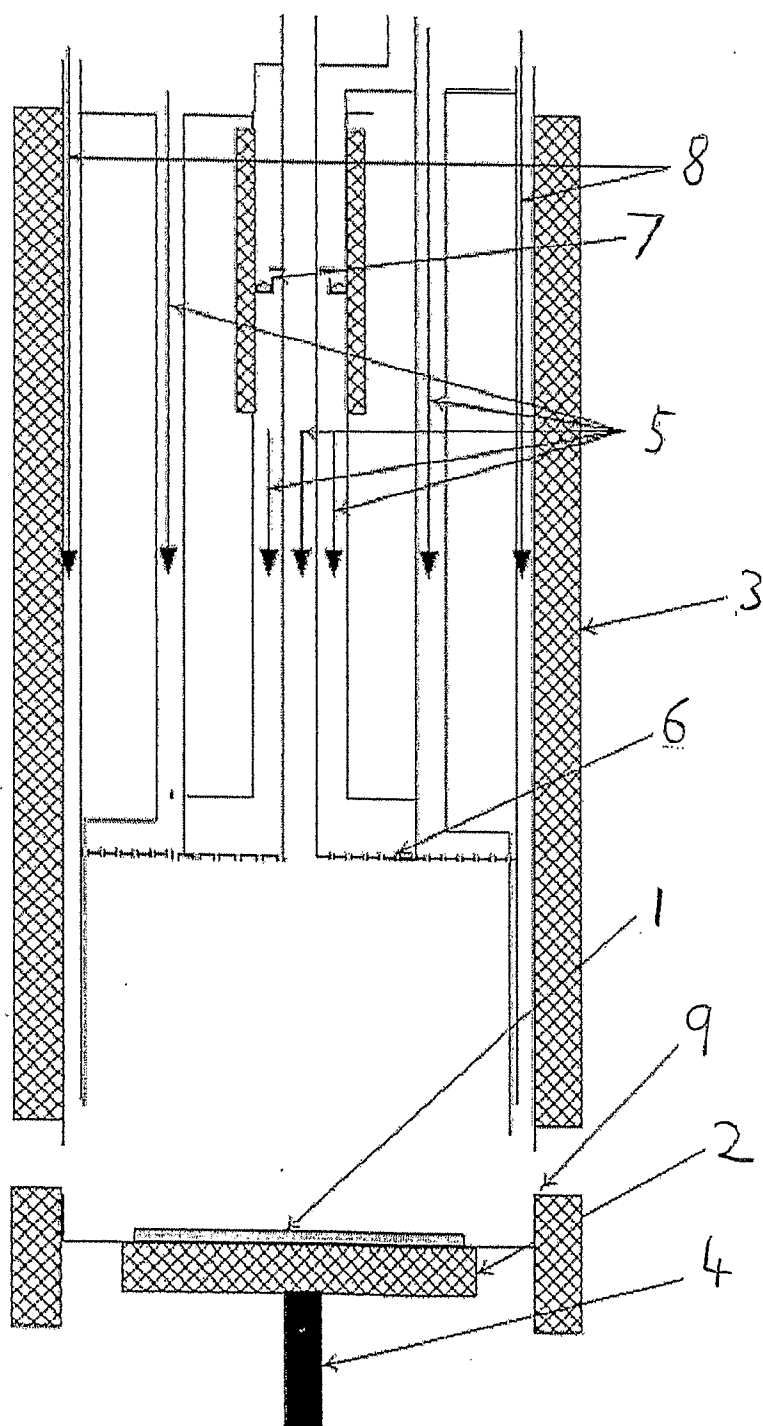


Fig.2.

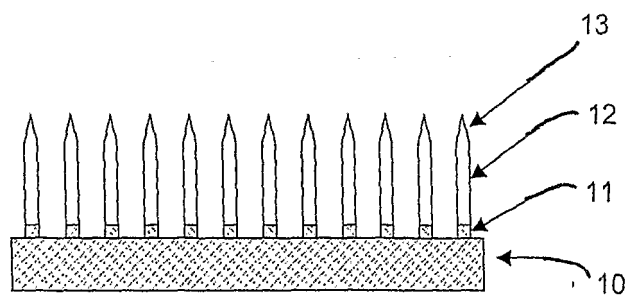


Fig.3.

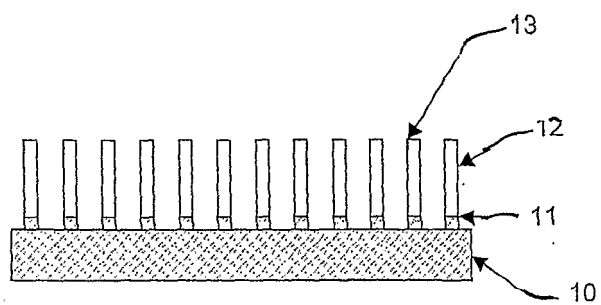


Fig.4.

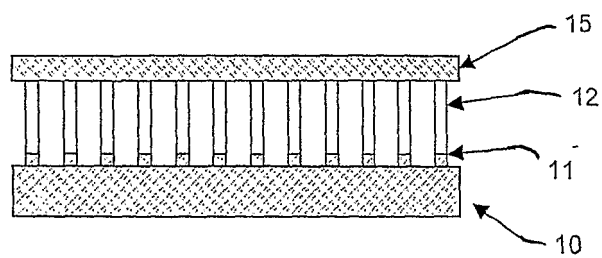


Fig. 5

